

WEST

Generate Collection

Print

L4: Entry 26 of 33

File: DWPI

Aug 9, 1979

DERWENT-ACC-NO: 1979-60011B

DERWENT-WEEK: 197933

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photographic silver halide emulsion prepn. by flocculation - with flocculant contg. styrene! terpolymer, saponified styrene! and maleic acid copolymer and dextran deriv.

INVENTOR: JUERGENS, M; WARNCKE, H ; WELZEL, H

PATENT-ASSIGNEE: VEB FOTOCHM WERKE BERLIN (FOTO)

PRIORITY-DATA: 1967DE-1572267 (April 24, 1967)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 1572267 B	August 9, 1979		000	

INT-CL (IPC): G03C 1/05

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 1572267B

## BASIC-ABSTRACT:

In parent patent, a photographic Ag halide emulsion is prepd. by flocculation, using, as flocculant, alkali- or alkaline earth salts of a 1:1:1 terpolymer of styrene, maleic anhydride and, as 3rd component, vinyl acetate, (meth)acrylic acid. In this addn. additional flocculants are used consisting of (A) alkali- or alkaline earth salts of a copolymer of opt. substd. styrene and maleic and (B) dextran sulphate or carboxy-1-3C alkyl dextran sulphate, or its alkali salt. Wt. ratio terpolymer:copolymer is 1:1 to 1:9. The dextran deriv. makes up <=10 wt.% of total flocculant.

Flocking and re-peptising take place at pH values which do not damage the highly sensitive Ag halide emulsions. Dextran deriv. addn. accelerates sedimentation. Flocculant quantity is small. Ag halide quantity can be reduced.

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 1572267B

## EQUIVALENT-ABSTRACTS:

DERWENT-CLASS: A18 A89 G06 P83

CPI-CODES: A04-C04A; A04-F05; A10-E12; A10-E21; A12-L01; A12-L02; G06-F01; G06-H;

51

Int. Cl.:

G 03 c, 1/06

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

57 b, 1/06

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1 572 267

Aktenzeichen: P 15 72 267.5 (V 33500)

Anmeldetag: 24. April 1967

Offenlegungstag: 7. Januar 1971

Ausstellungspriorität: —

31

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung fotografischer  
Halogensilbergelatineemulsionen

61

Zusatz zu: 1 572 253 1 241 701

62

Ausscheidung aus: —

11

Anmelder: VEB Fotochemische Werke Berlin, 1170 Berlin

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Welzel, Dipl.-Chem. Dr. Helmut; Jürgens, Manfred;  
Warncke, Helga: X 1170 Berlin; Hartung, Günter, X 1193 Berlin

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 12. 3. 1969

ORIGINAL INSPECTED

1572267

Anmelder:

VEB FOTOCHEMISCHE WERKE BERLIN  
117 Berlin-Köpenick  
Friedrichshagener Straße 9  
Deutsche Demokratische Republik

Vertreter:

Johannes W o l f  
Werner O b s t  
VEB Fotochemische Werke Berlin  
Büro für Neuererwesen

Berlin, den 17. April 1967  
Wolf/Ra

Verfahren zur Herstellung fotografischer Halogen-  
silbergelatineemulsionen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung  
hochempfindlicher silberhalogenidreicher Emulsionen,  
die mit Hilfe des Flockverfahrens durch Anwendung  
organischer Kolloidstoffe erhalten werden, insbeson-  
dere eine weitere Ausbildung nach Patent ...

( V 28 079 IX a / 57 b und V 29 779 IX a / 57 b )

009882/0353

Die b im Emulsionsierungsprozeß nach der klassisch n Methode sich ergebenden bekannten Schwierigkeiten führten zur Ausarbeitung neuer Herstellungsmethoden für Silberhalogenidemulsionen. Das Flockverfahren löst in besonders einfacher Weise viele bisher bestehende Probleme.

Besonders die Möglichkeit der Beeinflussung des Halogensilber-Gelatineverhältnisses, wie sie für manche Dünnschichtemulsionen notwendig ist und der mögliche Verzicht auf einzelne bisher notwendige Verfahrensschritte, wie Erstarren nach der physikalischen Reifung, Mueln, Dialysieren oder Wässern und anschließendes erneutes Aufschmelzen, machen das Flockverfahren besonders interessant.

Bekannt ist, daß zur Flockung im großen Umfang anorganische Salze verwendet werden. Da bei dieser Arbeitsweise jedoch erhebliche Salzmengen notwendig sind, andererseits sich die Koagulate schlecht auswaschen lassen, wurden neue Wege zur Ausflockung der Silberhalogenide gesucht.

Ferner ist bekannt, daß die Ausflockung durch Zusatz von mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln erfolgt.

009882/0353

BAO ORIGINAL

Hierbei flockt jedoch nicht nur das Silberhalogenid aus, sondern auch die Gelatine und ein Großteil der in der Emulsion enthaltenen anorganischen Salze befinden sich ebenfalls im Niederschlag.

Weiterhin ist bekannt, eine Methode zur Erzielung von Floccemulsionen durch Verwendung von Gelatinederivaten, die eine bestimmte pH-Abhängigkeit ihrer Wasserlöslichkeit zeigen, und die daher durch Änderung des pH-Wertes zum Koagulieren gebracht werden können. Die Verwendung solcher Gelatinederivate bringt neue Schwierigkeiten mit sich, die in der tiefgreifenden strukturellen Veränderung während der chemischen Modifizierung ihre Ursache haben und die sich außerdem durch die ungünstigen, relativ niedrigen pH-Werte, die zur Flockung notwendig sind, zeigen.

Bei einer Reihe von Floccmitteln beruht die Koagulation auf der Bildung unlöslicher Gelatinedukte. So werden zum Beispiel Al-glycolichsäuren mit längerer Alkylkette und Polystyrolsulfonsäuren zur Einleitung der Flockung benutzt. Hier sind es starke, zur Flockung notwendige Erniedrigung des pH-Wertes,

Gelatineunverträglichkeitserscheinungen wie auch ungünstige Viskositätsveränderungen, die eine Verwendung für hochempfindliche Emulsionstypen ausschließen.

Eine weitere Gruppe organischer Flockmittel sind polymere Kolloidstoffe mit Carboxylgruppen, insbesondere werden Mischpolymerisate von Vinylalkyläthern und Maleinsäureanhydrid beziehungsweise deren Verseifungsprodukte genannt. Als günstigste untere Grenze zur Flockung wird der pH-Bereich 2,8 bis 3,2 angegeben. Solche pH-Werte führen bei hochempfindlichen Emulsionen bereits zu einem deutlichen Verlust an Empfindlichkeit.

Weiter wurde die Durchführung der Flockung mit sulfonierten Styrolmischpolymerisaten bekannt, die durch Mischpolymerisation und anschließende Sulfonierung erhalten werden können. Die günstigsten Flockungs-pH-Werte ergaben jedoch hier einen relativ hohen ökonomischen Aufwand, der sich durch die nach der Mischpolymerisation notwendige Sulfonierung und die hohe Einsatzmenge von 20 bis 60 Prozent des Gelatinegewichtes ergibt.

000882/0353

BAD ORIGINAL

Außerdem ist bekannt, daß die Sulfonierung von Styrol-mischpolymerisaten zusätzliche Schwierigkeiten wegen der schweren Reproduzierbarkeit, besonders größerer Ansätze mit sich bringt, was dazu führen kann, daß die optimale Dosierung des Flockmittels von Ansatz zu Ansatz schwankt.

Das Hauptpatent betrifft ein Verfahren zur Herstellung fotografischer Halogensilbergelatineemulsionen, bei dem als Flockungsmittel die wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalisalze von Mischpolymerisaten verwendet werden, die Styrol- oder substituierte Styrol- und Maleinsäureeinheiten enthalten und das im pH-Bereich zwischen 6,5 und 8,0 zugesetzt wird und die Flockung durch pH-Erniedrigung vorgenommen wird.

Bei dieser Verfahrensweise zeigte sich jedoch, daß bei der Repeptisierung durch schwache Alkalien Schwierigkeiten auftreten können. Die Differenz zwischen Flockungs- und zulässigen Repeptisierungs-pH-Werten ist in vielen Fällen zu groß, um eine vollständige Repeptisierung zu erreichen, wenn möglichst schwach sauer geflockt und nicht alkalisch repeptisiert werden soll.

Im 1. Zusatzpatent wird ein Verfahren zur Herstellung fotografischer Halogensilbergelatineemulsionen vorgeschlagen, bei dem als Flockungsmittel die wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalisalze von Terpolymeren aus Styrol, einem mit Styrol mischpolymerisierbaren carboxylgruppenhaltigen Monomeren und einer Terkomponente verwendet werden. Insbesondere werden als mischpolymerisierbare carboxylgruppenhaltige Monomere Maleinsäureanhydrid, Vinylacetat, Acrylsäurederivate und Methacrylsäurederivate genannt.

Bei Verwendung dieser Flockungsmittel liegt die zur Flockung benötigte Einsatzmenge verhältnismäßig hoch und zwar bei 13 Prozent des Gelatinetrockengewichtes. Darüberhinaus muß ein relativ tiefer pH-Wert eingestellt werden von pH 5,5 zur Auslösung der Flockung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, ein Verfahren zur Flockung, insbesondere hochempfindlicher Halogensilbergelatineemulsionen, zu finden, unter der Voraussetzung, daß die Flockung und Repeptisierung bei solchen pH-Werten stattfindet, die eine hochempfindliche Halogensilbergelatineemulsion ohne Schädigung verträgt. Die Aufgabe schließt ein, daß

009882/0353

BAD ORIGINAL

trotz sehr dicht beieinander liegender Flock- und Repeptisierungs-pH-Werte eine genügende Waschfestigkeit des Koagulates erreicht wird, und daß der Silberhalogenidaufwand pro Flächeneinheit der mit dieser Flockemulsion hergestellten fotografischen Schicht gleich oder geringer ist als bei den bisher bekannten Methoden.

Es wurde gefunden, daß durch Verwendung von Styrol-maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisaten beziehungsweise deren Alkali- beziehungsweise Erdalkalisalzen in Mischung mit Terpolymerisaten, die neben der Styrol- und Maleinsäureanhydridkomponente zusätzlich eine die Repeptisierbarkeit verbessernde Terkomponente, wie zum Beispiel Vinylacetat, Acrylsäure oder Methacrylsäure, enthalten sowie einen sulfatierten Polysaccharid, insbesondere Dextransulfat oder CarboxyäthylDEXTRAN-sulfat beziehungsweise deren Alkalisalze mit einem Schwefelgehalt von 5,0 bis 11,0 Prozent, unter optimalen Bedingungen Halogensilberemulsionen geflockt werden können.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine Flockung bei pH-Werten zwischen 6,0 und 7,0 ermöglicht.

Der Repeptisierungsvorgang ist den Verhältnissen bei der Flockung weitgehend angenähert, so daß durch geringfügige Änderung des pH-Wertes, sowie durch Zugabe des

009887/C383

BAD ORIGINAL

Bindemittels in Form von Trockengelatine oder Gelatine-  
lösung, die rückstandlose Repeptisierung ermöglicht  
wird.

Die Abmischung der flockenden Komponenten erfolgt vor-  
zugsweise im Verhältnis 50 bis 90 Teile des verseiften  
Mischpolymerisats zu 50 bis 10 Teile des verseiften  
Terpolymeren. Der Einsatz des sulfatierten Polysaccharid  
kann bis zu einem Zehntel der eingesetzten Menge des  
Flockmittelmischgenisches betragen.

Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, daß die  
Gegenwart des sulfatierten Polysaccharids bis zum  
oben genannten Verhältnis zur Flockmittelmenge die Be-  
schaffenheit des ausflockenden Niederschlages derart  
verbessert, daß dieser eine äußerst rasch erfolgende  
Sedimentation zeigt. Dieser Effekt ist insbesondere  
bei Nutzung für großtechnische Emulsionsansätze von  
entscheidendem Vorteil. Diese beschleunigte Sedimen-  
tation tritt ebenso bei der Durchführung der erforder-  
lichen Wässerung des Niederschlags vorteilhaft in  
Erscheinung.

Weitere erhebliche Vorteile ergeben sich durch die sehr  
geringe Flockmittelmenge, die nur zwischen 2 und 8  
Prozent des Trockengewichtes der Gelatine liegt, und  
durch die von der zur Anwendung eingebrachten Flockmittel-

009882/0353

menge unabhängigen Flockungs-pH-Werte.

Darüberhinaus ermöglicht die Anwendung des erfindungsgemäßen Flockverfahrens durch die Wahl eines geeigneten Silber-Gelatineverhältnisses während des Ansatzes eine Verringerung der Silberflächendichte der daraus hergestellten fotografischen Schichten, woraus sich eine wesentlich verbesserte ökonomische Ausgestaltung des Endproduktes ergibt.

Ein weiterer sehr erheblicher Vorteil ergibt sich aus der sehr leichten und ökonomischen Herstellbarkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Flockmittel können leicht durch Misch- oder Terpolymerisation von Styrol oder dessen Substitutionsprodukten und Maleinsäureanhydrid und einer die Repeptisierbarkeit verbessernden Terkomponente im inerten Lösungsmittel, wie zum Beispiel Benzol, und anschließende alkalische Verseifung, zum Beispiel mit Natronlauge, erhalten werden. Eine Reinigung ist nicht erforderlich, kann aber durch Fällung mit Salzsäure oder mittels eines organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, zum Beispiel Äthanol, erfolgen.

Die Herstellung des sulfatierten Polysaccharids kann nach DDR-Patent 25156 und nach Arch. of Biochem. and Biophys. 95, 36-41 (1961) erfolgen.

Die Anwendung des Flockverfahrens wird durch das folgende Beispiel näher erläutert.

### Beispiel

#### Flockung einer Ammoniakemulsion

Aus den Lösungen A und B wird wie folgt beschrieben eine fotografische Emulsion hergestellt:

#### Lösung A

100 g  $\text{AgNO}_3$   
100 ml konzentriertes Ammoniak ( ca. 25 %ig )  
120 ml Wasser

#### Lösung B

12 g Gelatine  
80 g KBr  
1,8 g KJ  
420 ml Wasser

Lösung A läßt man bei 45° C während 15 min in Lösung

009882/0353

SAD ORIGINAL

B tropfen. Nach weiteren 15 min rühren wird mit Essigsäure auf pH 7,0 neutralisiert. Es wird gekühlt, und bei 30° C werden 0,5 g des mit Natronlauge verscifteten Gemisches aus dem Mischpolymeren aus Styrol/Maleinsäureanhydrid ( 1 : 1 ) und dem mit Natronlauge verscifteten Polymeren aus gleichen Teilen Styrol, Maleinsäureanhydrid und Vinylacetat als 5prozentige Lösung, und 0,05 g eines Carboxymethylcellulose-sulfat-Natriums mit einem Schwefelgehalt von 10,5 Prozent in wässriger Lösung zugegeben. Durch weitere Säurezugabe unter Rühren bis zum Erreichen von pH 6,5 wird ausgeflockt. Nach 2 bis 3 Minuten wird die überstehende klare Lösung von Koagulat, das das gesamte Silberhalogenid enthält, abgetrennt. Das Koagulat wird zweimal mit kaltem Wasser gewaschen, ohne daß Fällungserscheinungen durch beginnende Repeptisation auftreten. Nach erfolgter Wäsche wird unter Zugabe von 700 ml Wasser und 50 g Gelatine bei einem pH-Wert von 7,0 bei 40° C repeptisiert und unter Zusatz von Goldsensibilisatoren chemisch gereift.

Die fotografischen Eigenschaften der Emulsion unterscheiden sich nicht von der nach klassischem Verfahren mit Erstarrung und Mädelwässerung hergestellten Emulsion, wenn Schichten gleichen Silbergehaltes miteinander verglichen werden.

009882/0353

BAD ORIGINAL

Infolge der sehr vorteilhaften, geringen Flockmittelmengen zeigen die aus der Emulsion hergestellten Schichten keinerlei negative Beeinflussung ihrer physikalischen Eigenschaften.

009882/0353

BAD ORIGINAL

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung fotografischer Halogensilbergelatineemulsionen durch Ausfällung des Halogensilbers und der Gelatine, Dekantieren, Waschen des Koagulates und Redispergieren nach Patent ... , dadurch gekennzeichnet, daß als Flockungsmittel Mischungen der wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalisalze von Mischpolymerisaten, die Styrol- oder substituiertes Styrol- und Maleinsäureeinheiten enthalten und der Terpolymeren aus Styrol, Maleinsäureanhydrid und die Repeptisierbarkeit verbessernden Terkomponente, insbesondere Vinylacetat, Acrylsäurederivate und Methacrylsäurederivate, sowie eines sulfatierten Polysaccharids, verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flockungsmittel dem Emulsionsansatz bei schwachalkalischen oder neutralen pH-Werten zugesetzt und die Flockung durch Einstellung des notwendigen pH-Wertes bewirkt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Emulsionsansatz auf den optimalen Flockungs-pH-Wert eingestellt und die Flockung durch Zugabe des Flockungsmittels vorgenommen wird.

009882/0353

4. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als sulfatierte Polysaccharide insbesondere Dextransulfat, Carboxyalkyldextransulfat beziehungsweise deren Alaklialsalze mit einem Schwefelgehalt von 5 bis 11 Prozent verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkylrest des Carboxyalkyldextransulfats 1 bis 3 C-Atome enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Flockung 2 bis 8 Prozent des Flockungsmittelgemisches auf das Trockengewicht der Ansatzgelatine bezogen, verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß durch Verwendung des Flockungsmittels ein zur Herstellung silberhalogenidärmerer fotografischer Schichten geeignetes Silber-Gelatineverhältnis eingestellt wird.

Veröffentlichung zum Stand der Technik

DWP	20 377
DWP	21 288
DWP	21 758
DWP	45 657
DAS	1 166 616
DBP	941 764
DBP	1 005 838
DBP	1 046 488
DWP	52 915
DWP	25 156

Arch. of Biochem. and Biophys. 95, 36-41 (1961)

000082/0353

BAD ORKNEY